

# 第 094104523 號專利申請案檢索報告

1. 申請日：94 年 2 月 16 日		
2. 優先權日：2004 年 2 月 20 日、2004 年 2 月 20 日、2004 年 6 月 21 日 2004 年 6 月 21 日		
3. 本案國際專利分類號(IPC)：G03F7/004 (2006.01) , G03F7/039 (2006.01)		
4. 檢索國際專利分類號(IPC)範圍： G03F (2006.01)		
5. 檢索使用資料庫名稱(關鍵詞)： TIPO 國內外專利資料庫，全國碩博士論文		
關聯性代碼	引用文獻資料與相關段落處	相關聯請求項
Y	1. TW 200302397A 2003/08/01 發明說明第4~9及12~18頁	1~15
Y	2. US 2002/0025495A1 2002/02/28 第10、17~20、43~47、56、60及67~70段	1~15
<p>關聯性代碼說明：</p> <p>X：單獨引用即足以否定發明新穎性或進步性之特別相關的文獻。 Y：結合一或多篇其他文獻後足以否定發明進步性之特別相關的文獻。 A：一般技術水準之參考文獻。 D：說明書已記載之文獻。 E：申請在前、公開／公告在後之專利文獻。 O：公開使用、販賣或展覽陳列之文件。 P：申請日與優先權日間公開之文獻。 L：其他理由引用之文獻。</p>		

完成日：97 年 5 月 5 日

申請日期	91 年 12 月 24 日
案 號	91137176
類 別	

A4  
C4

( 以上各欄由本局填註 )

# 發 明 專 利 說 明 書

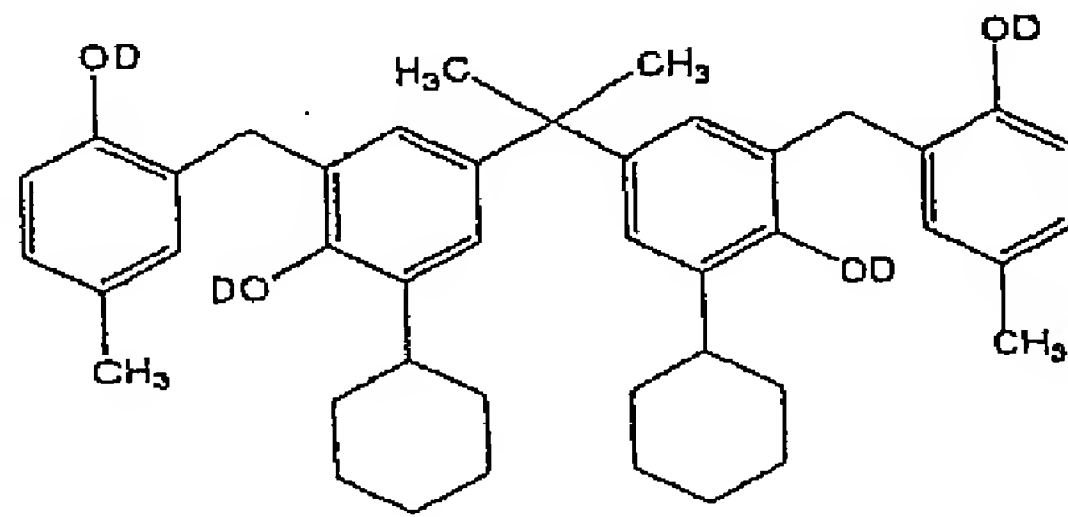
一、發明 名稱	中 文	製造液晶顯示元件用正型光阻組成物及光阻圖型之形成方法
	英 文	POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION FOR MANUFACTURE OF LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN
二、發明 創作人	姓 名	(1) 宮城賢 (2) 館俊聰 (3) 平田敦子
	國 籍	(1) 日本國神奈川縣高座郡寒川町一之宮二丁目一二一八
	住、居所	(2) 日本國神奈川縣高座郡寒川町一之宮七丁目八一二三 (3) 日本國神奈川縣高座郡寒川町一之宮七丁目八一二一
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 東京應化工業股份有限公司 東京応化工業株式会社
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國神奈川縣川崎市中原區中丸子一五〇番地
	代 表 人 姓 名	(1) 內田春彦

裝  
訂  
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 製造液晶顯示元件用正型光阻組成物及光阻圖型之形成方法)

本發明係提供一種適合製造系統LCD之具有優良線性、適合低NA條件下之曝光製程，且適合i射線曝光之正型光阻組成物，及光阻圖型之形成方法。

其係由將含有 (A) 鹼可溶性樹脂、與 (B) 下記式 (I) 所示之醌二疊氮酯化物溶解於 (D) 有機溶劑而得者。

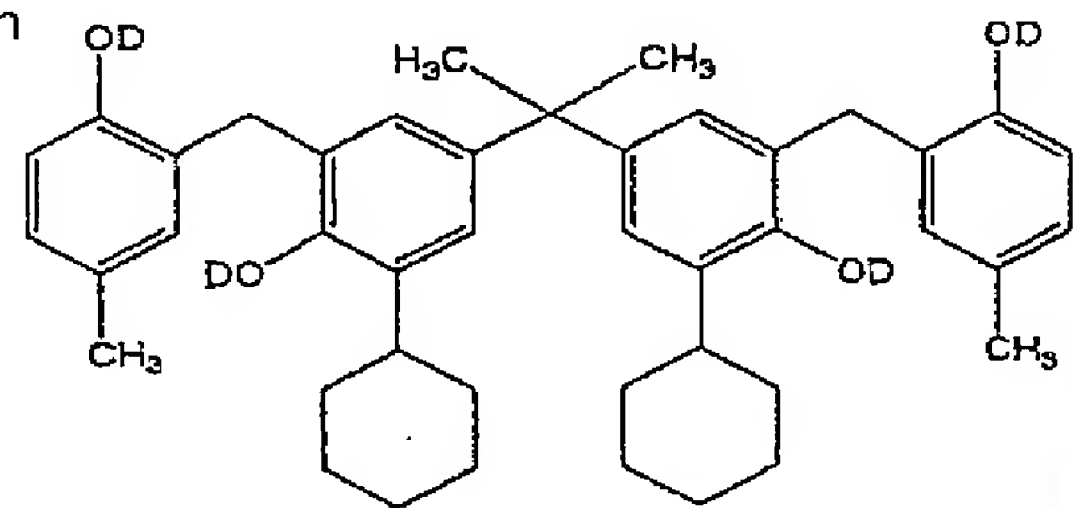


(式中，D為氫原子或1,2-萘醌二疊氮基-5-磺醯基)

英文發明摘要 (發明之名稱： POSITIVE PHOTORESIST COMPOSITION FOR MANUFACTURE OF LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE AND METHOD FOR FORMING RESIST PATTERN )

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive photoresist composition excellent in the linearity suitable for the manufacture of a system LCD, suitable for the exposure process under the condition of low NA and suitable for the i-line exposure and to provide a method for forming a resist pattern.

SOLUTION: The composition is prepared by dissolving (A) an alkali-soluble resin and (B) a quinonediazide esterified compound expressed by general formula (I) in (D) an organic solvent. In formula (I), D represents a hydrogen atom or a 1,2-naphthoquinonediazide-5-sulfonyl group.



(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權  
日本 2001 年 12 月 26 日 2001-394444 ☒有主張優先權

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

## 五、發明說明(1)

### 【發明之內容】

### 【技術領域】

本發明係有關一種適合利用NA為0.2以下之低NA條件下的曝光製程之使用 $500 \times 600\text{mm}^2$ 以上大型玻璃基板以製得液晶顯示元件之正型光阻組成物，與適合製造系統LCD (Liquid Crystal Display) 之正型光阻組成物。

目前為止，於使用玻璃基板製造液晶顯示元件之領域中，因較廉價，且可形成具有優良感度、解像性，及具有優良形狀之光阻圖型，故多利用製造半導體元件所使用之酚醛清漆樹脂-含醌二疊氮基之化合物系所得之正型光阻組成物。

但，於半導體製造中，最大為使用直徑8英吋（約200mm）～12英吋（約300mm）之圓盤型矽晶圓，但於製造液晶顯示元件中，常使用 $500 \times 600\text{mm}^2$ 以上之方形玻璃基板。於此液晶顯示元件之製造領域中，塗佈有光阻組成物之基板，無論材質、形狀等面上皆與矽晶圓不同，就大小觀點上亦與矽晶圓有著極大之不同。因此，製造液晶顯示元件所使用之光阻材料，對於廣大基板面全面而言，常尋求一種具有優良形狀與尺寸安定性之光阻圖型。

又，於液晶顯示元件之製造上，常需消耗許多光阻材料，故除前述特性外，尚期待可開發出廉價之材料。

又，於下一世代之LCD，常需於1片玻璃基板上將驅動電路、DAC、影像管理、影像控制、RAM等集積電路與顯像部分同時形成，即，目前極盛行開發稱為「系統LCD」之高

## 五、發明說明(2)

機能LCD技術 (Semiconductor FPD World 2001.9, pp.50-67)

。

但，相對於顯示器部分之圖型尺寸為2至10 $\mu$ m，集積電路之尺寸則需形成0.5至2.0 $\mu$ m左右之微細尺寸，故即使於同一曝光條件下，欲形成前述集積電路與顯像部分時，極需要具有優良之線性[同一曝光條件下(即使於光罩板(Reticle)上之光罩尺寸不同時亦具有相同條件之曝光量)，經曝光後使光罩板(Reticle)上之光罩尺寸重現之特性]

。

欲提高解像度(解像界限)時，如下式所示雷利(Rayleigh)式

$$R = k_1 \times \lambda / NA$$

(式中，R為解像界限， $k_1$ 為光阻或製程、像形成法所決定之比例參數， $\lambda$ 為曝光製程中所使用之光的波長，NA為透鏡之開口數)

所示般，需使用短波長之光源，或必須使用高NA之曝光製程。因此，於形成2.0 $\mu$ m以下微細光阻圖型時，需使用較以往使用之g(436nm)射線曝光為更短之i射線(365nm)曝光之光蝕刻印刷技術為更有效。

但，就提昇產量之觀點而言，於液晶領域中之曝光區域，以至少100mm<sup>2</sup>者為較佳，因此欲形成高NA化係極為困難者。

於製造液晶顯示元件之領域中，如前記理由所述般，一般係需在0.2以下低NA條件下進行，但於低NA條件下極不

### 五、發明說明(3)

易形成具有優良形狀之微細光阻圖型，而會造成光阻圖型由矩形傾向錐形狀。因此，目前極需一種NA即使於0.2以下之低NA條件下，亦可形成具有優良形狀之 $2.0\mu\text{m}$ 以下微細光阻圖型之製造液晶顯示元件用之光阻材料。

目前為止已有許多報告提出對於製造液晶顯示元件用之光阻材料。例如特開平9-160231號公報、特開平9-211855號公報、特開2000-112120號公報、特開2000-131835號公報、特開2000-181055號公報與特開2001-75272等。

前述材料，對於價廉之 $360 \times 460\text{mm}^2$ 左右之較小型基板，可形成具有優良塗佈性、感度、解像性、形狀與尺寸安定性之光阻圖型，但於前述系統LCD製程中使用時，則極需一種可再度提高其線性，NA為0.2以下之低NA條件下亦可形成微細光阻圖型，且適合i射線曝光製程之材料。

又，於特開2000-29208號公報與特開2000-29209號公報中，雖記載有使用特定感光劑混合物之光阻組成物，但，該公報中並未明確記載適合製造液晶顯示元件之組成內容，且未記載任何有關液晶顯示元件之製造步驟。

#### 【發明之目的】

本發明之目的即是提供一種適合製造系統LCD之具有優良線性、適合低NA條件下之曝光製程，且適合i射線曝光之正型光阻組成物，及光阻圖型之形成方法。

#### 【發明之內容】

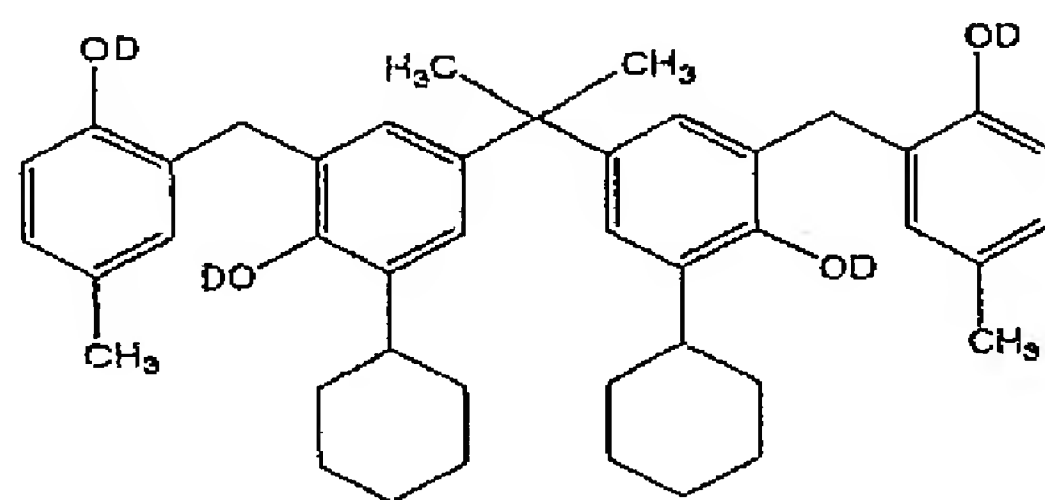


## 五、發明說明(4)

為解決前述問題，經過深入研究結果，本發明者們發現使用含有鹼可溶性樹脂、特定醌二疊氮酯化物、與特定有機溶媒所構成之正型光阻組成物，具有優良線性、適合低NA條件下之曝光製程，且適合作為i射線曝光之光阻材料，故極適合用於製造系統LCD使用，因而完成本發明。

申請項1之發明，為一種製造液晶顯示元件用正型光阻組成物，其係含有(A)鹼可溶性樹脂、(B)醌二疊氮酯化物、與(D)有機溶劑者；

其中，(B)成分係為含有下記式(I)所示醌二疊氮酯化物



(式中，D為獨立之氫原子或1,2-萘醌二疊氮基-5-磺醯基，且至少1個為1,2-萘醌二疊氮基-5-磺醯基)。

申請項2之發明，為如申請項1之正型光阻組成物，其中有機溶劑係至少含有丙二醇單烷基醚乙酸酯。

申請項3之發明，為如申請項1或2之正型光阻組成物，其中有機溶劑係至少含有乳酸烷酯。

申請項4之發明，為如申請項2之正型光阻組成物，其中丙二醇單烷基醚乙酸酯係為丙二醇單甲基醚乙酸酯(PGMEA)。

申請項5之發明，為如申請項3之正型光阻組成物，其



## 五、發明說明 ( 5 )

中乳酸烷酯為乳酸乙酯 ( EL ) 。

申請項 6 之發明，為如申請項 1 之正型光阻組成物，其中鹼可溶性樹脂為由含有 m-甲酚與 3,4-二甲酚之苯酚類與醛類進行縮合反應所得之酚醛清漆樹脂。

申請項 7 之發明，為如申請項 6 之正型光阻組成物，其中醛類係僅由丙醛與甲醛所得者。

申請項 8 之發明，為如申請項 1 至 7 項中任一項之正型光阻組成物，其中尚含有分子量 1000 以下之具有苯酚性羥基之鹼可溶性低分子化合物所得之 ( C ) 感度提昇劑。

申請項 9 之發明，為如申請項 1 至 8 項中任一項之正型光阻組成物，其係用於系統 LCD 製造過程。

申請項 10 之發明，為如申請項 1 至 9 項中任一項之正型光阻組成物，其係用於使用  $500 \times 600 \text{mm}^2$  以上大型玻璃基板的 LCD 製造過程。

申請項 11 之發明，為如申請項 1 至 10 項中任一項之正型光阻組成物，其係用於 i 射線 ( 365nm ) 曝光製程。

申請項 12 之發明，為如申請項 1 至 11 項中任一項之正型光阻組成物，其係用於 NA 為 0.2 以下之曝光製程。

申請項 13 之發明，為一種光阻圖型之形成方法，其係包含

( 1 ) 將申請項 1 至 8 項中任一項之正型光阻組成物塗佈於  $500 \times 600 \text{mm}^2$  以上大型玻璃基板，以形成塗覆膜之步驟；

( 2 ) 將前記形成有塗覆膜之玻璃基板加熱處理 ( 預熱焙 ) ，使其於玻璃基板上形成光阻被覆膜之步驟；

## 五、發明說明(6)

(3) 對前記光阻被覆膜進行選擇性曝光之步驟；

(4) 對前記選擇性曝光後之光阻被覆膜，以鹼水溶液進行顯像處理，使其於玻璃基板上形成光阻圖型之步驟；  
與

(5) 洗滌光阻圖型表面殘留之顯影液之洗淨步驟。

申請項14之發明，為如申請項13之光阻圖型之形成方法，其中(3)之選擇性曝光步驟，係使用同時描繪有 $2.0\mu\text{m}$ 以下之形成光阻圖型用的光罩圖型與，超過 $2.0\mu\text{m}$ 之形成光阻圖型的光罩圖型之光罩板，於玻璃基板上同時形成 $2.0\mu\text{m}$ 以下之光阻圖型與超過 $2.0\mu\text{m}$ 之光阻圖型。

申請項15之發明，為如申請項13或14之光阻圖型之形成方法，其中(3)之選擇性曝光步驟係使用i射線(365nm)為光源所進行之曝光製程。

申請項16之發明，為如申請項13至15中任一項之光阻圖型之形成方法，其中(3)之選擇性曝光步驟係於NA為0.2以下之低NA條件下之曝光製程所進行者。

### 【發明之實施形態】

#### (A) 成分(鹼可溶性樹脂)

(A)成分之鹼可溶性樹脂，並未有特別之限定，只要為正型光阻組成物中作為被膜形成物質之一般使用之物質時皆可任意使用，較佳者例如芳香族羥基化合物與醛類或酮類之縮合反應產物、聚羥基苯乙烯及其衍生物等。

前記羥基化合物例如苯酚、m-甲酚、p-甲酚、o-甲酚、

## 五、發明說明(7)

2,3-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚等二甲苯酚類，m-乙基苯酚、p-乙基苯酚、o-乙基苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、2,3,5-三乙基苯酚、4-tert-丁基苯酚、3-tert-丁基苯酚、2-tert-丁基苯酚、2-tert-丁基-4-甲基苯酚、2-tert-丁基-5-甲基苯酚等烷基苯酚類，p-甲氧基苯酚、m-甲氧基苯酚、p-乙氧基苯酚、m-乙氧基苯酚、p-丙氧基苯酚、m-丙氧基苯酚等烷氧基苯酚類，o-異丙烯基苯酚、p-異丙烯基苯酚、2-甲基-4-異丙烯基苯酚、2-乙基-4-異丙烯基苯酚等異丙烯基苯酚類，苯基苯酚等芳基苯酚類，4,4'-二羥基聯苯、雙酚A、間苯二酚、對苯二酚、焦培酚等多羥基苯酚類等。其可單獨使用或將2種以上組合使用皆可。

前記醛類，例如甲醛、對甲醛、三噁烷、乙醛、丙醛、丁醛、三甲基乙醛、丙烯醛、巴豆醛、環己醛、糖醛、呋喃基丙烯醛、苯醛、對苯二甲醛、苯基乙醛、 $\alpha$ -苯基丙醛、 $\beta$ -苯基丙醛、o-羥基苯醛、m-羥基苯醛、o-甲基苯醛、m-甲基苯醛、p-甲基苯醛、o-氯基苯醛、m-氯基苯醛、p-氯基苯醛、桂皮酸醛等。其可單獨使用或將2種以上組合使用皆可。前述醛類中，就容易取得性而言，以甲醛為佳，特別是為提高耐熱性時，以將羥基苯醛類與甲醛類組合使用為更佳。

前記酮類，例如丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、二苯基酮等。其可單獨使用或將2種以上組合使用皆可。此外，醛類與酮類亦可適當地組合使用。

前記芳香族羥基化合物與醛類或酮類之縮合反應產物

## 五、發明說明(8)

，例如可於酸性觸媒之存在下以公知之方法製造。此時所使用之酸性觸媒例如鹽酸、硫酸、甲酸、草酸、對苯磺酸等。

前記多羥基苯乙烯及其衍生物，例如乙烯基苯酚均聚物、乙烯基苯酚與其共聚所得共聚用單體所得之共聚物等。前述共聚用單體例如丙烯酸衍生物、丙烯腈、甲基丙烯酸衍生物、甲基丙烯腈、苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、p-甲基苯乙烯、o-甲基苯乙烯、p-甲氧基苯乙烯、p-氨基苯乙烯等苯乙烯衍生物等。

其中最適合作為本發明(A)成分使用之鹼可溶性樹脂，例如重量平均分子量(Mw)為2000~20000，特別是3000~12000之鹼可溶性酚醛清漆樹脂為佳，其中又以使用含有m-甲酚、p-甲酚之苯酚類與丙醛與含有甲醛之醛類經縮合反應所得之酚醛清漆樹脂，極適合作為高感度且具有優良性線性之光阻材料。又，醛類可由丙醛與甲醛所構成者為佳。

### (B) 成分 (醌二疊氮酯化物)

使用前述式(I)所示醌二疊氮酯化物即可製得具有優良線性。且適合i射線曝光之光阻材料。

又，即使於NA為0.2以下之低NA條件下時，特別是不會造成預燒培條件、曝光後加熱(PEB)條件、顯影順序等之變更，即可形成具有優良形狀之矩形且微細之光阻圖型。

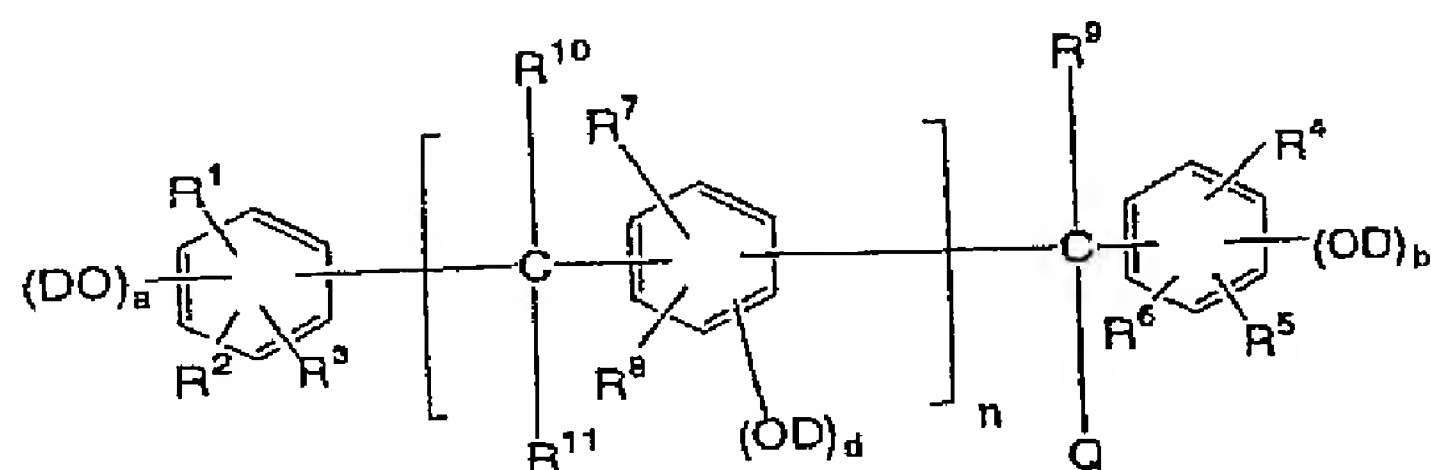
又，該酯化物之平均酯化率為20~80%，較佳為35~70

## 五、發明說明(9)

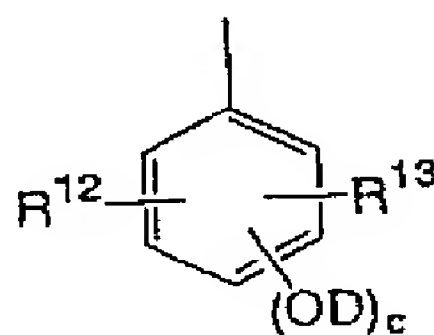
%，低於20%時其殘膜率與解像性將會降低，超過80%時，感度會顯著降低，又，會增加顯影殘留(殘渣)效果，故為不佳。

(B)感光性成分中，除前述醌二疊氮酯化物外，亦可使用其他醌二疊氮酯化物。

例如下記式(II)所示醌二疊氮酯化物等(惟，不包含式(I)所示化合物)，



[式中， $R^1$ 至 $R^8$ 各自獨立為氫原子、鹵素原子、碳數1至6之烷基、碳數1至6之烷氧基、或碳數3至6之環烷基； $R^9$ 至 $R^{11}$ 各自獨立為氫原子或碳數1至6之烷基；Q為氫原子、碳數1至6之烷基、與 $R^9$ 鍵結形成碳數3至6之環烷基，或下記式(III)所示殘基]



(式中， $R^{12}$ 與 $R^{13}$ 各自獨立為氫原子、鹵素原子、碳數1至6之烷基、碳數1至6之烷氧基，或碳數3至6之環烷基，c為1至3之整數)，D各自獨立為氫原子、1,2-萘醌二疊氮基-5-磺醯基，其中至少1個為1,2-萘醌二疊氮基-5-磺醯基；a，b為1至3之整數；d為0至3之整數；n為0至3之整數]



## 五、發明說明(10)

其具體例如，2,4-雙(3,5-二甲基-4-羥基苄基)-5-羥基苯酚、2,6-雙(2,5-二甲基-4-羥基苄基)-4-甲基苯酚等線性3核化合物；雙[2,5-二甲基-3-(4-羥基-5-甲基苄基)-4-羥基苯基]甲烷、雙[2,5-二甲基-3-(4-羥基苄基)-4-羥基苯基]甲烷、雙[3-(3,5-二甲基-4-羥基苄基)-4-羥基-5-甲基苯基]甲烷、雙[3-(3,5-二甲基-4-羥基苄基)-4-羥基-5-乙基苯基]甲烷、雙[3-(3,5-二乙基-4-羥基苄基)-4-羥基-5-甲基苯基]甲烷、雙[3-(3,5-二乙基-4-羥基苄基)-4-羥基-5-乙基苯基]甲烷、雙[2-羥基-3-(3,5-二甲基-4-羥基苄基)-5-甲基苯基]甲烷、雙[2-羥基-3-(2-羥基-5-甲基苄基)-5-甲基苯基]甲烷、雙[4-羥基-3-(2-羥基-5-甲基苄基)-5-甲基苯基]甲烷等線性4核化合物；2,4-雙[2-羥基-3-(4-羥基苄基)-5-甲基苄基]-6-環己基苯酚、2,4-雙[4-羥基-3-(4-羥基苄基)-5-甲基苄基]-6-環己基苯酚等線性5核化合物等線性多苯酚化合物；三(4-羥基苯基)甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-3,5-二甲基苯基)-2,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,5-二甲基苯基)-2,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基苯基)-3-甲氧基-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基苯基)-2-羥基苯基甲烷、

## 五、發明說明(11)

雙(3-環己基-4-羥基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-4-羥基-6-甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基-4-甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基-4-甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(3-環己基-6-羥基-4-甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,3,5-三甲基苯基)-2-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,3,5-三甲基苯基)-3-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,3,5-三甲基苯基)-4-羥基苯基甲烷、雙(4-羥基-2,3,5-三甲基苯基)-3,4-二羥基苯基甲烷、雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基)-2-羥基苯基甲烷等三苯酚狀多苯酚化合物等醌二疊氮酯化物等為佳。

但，前記其他醌二疊氮酯化物之使用量，於(B)感光性成分中，以含有80重量%以下，特別是50重量%以下，以無損於本發明之效果故為較佳。

本發明之組成物中，(B)成分之添加量，以對(A)成分之鹼可溶性樹脂與必要時配合添加之下記(C)成分之總量為20~70重量%，較佳為40~60重量%之範圍為佳。(B)成分之添加量低於上記範圍時，則未能忠實地得到畫像，造成轉印性降低。又，(B)成分之添加量超過上述範圍時，會造成感度劣化與使所形成之光阻膜之均質性降低，



## 五、發明說明 ( 12 )

而造成解像性劣化。

### ( C ) 成分 ( 感度提昇劑 )

本發明之組成物，為提昇感度時，以添加 ( C ) 成分之分子量1000以下之具有苯酚性羥基之鹼可性的低分子化合物 ( 感度提昇劑 ) 時具有增加感度之效果，故為較佳。

( C ) 成分，並未有特別之限定，例如可使用前記式 ( II ) 所示之多苯酚化合物 ( 式中，D以H替代 )，更具體而言，可為1-[1,1-雙 ( 4-甲基苯基 ) 乙基]-4-[1- ( 4-羥基苯基 ) 異丙基]苯、雙 ( 4-羥基-2,3,5-三甲基苯基 ) -2-羥基苯基甲烷、1,4-雙 [1- ( 3,5-二甲基-4-羥基苯基 ) 異丙基]苯、2,4-雙 ( 3,5-二甲基-4-羥基苯基甲基 ) -6-甲基苯酚、雙 ( 4-羥基-3,5-二甲基苯基 ) -2-羥基苯基甲烷、雙 ( 4-羥基-2,5-二甲基苯基 ) -2-羥基苯基甲烷、雙 ( 4-羥基-3,5-二甲基苯基 ) -3,4-二羥基苯基甲烷、1-[1- ( 3-甲基-4-羥基苯基 ) 異丙基]-4-[1,1-雙 ( 3-甲基-4-羥基苯基 ) 乙基]苯、2,6-雙 [1- ( 2,4-二羥基苯基 ) 異丙基]-4-甲基苯酚、4,6-雙 [1- ( 4-羥基苯基 ) 異丙基]間苯二酚、4,6-雙 ( 3,5-二甲氧基-4-羥基苯基甲基 ) 焦培酚、4,6-雙 ( 3,5-二甲基-4-羥基苯基甲基 ) 焦培酚、2,6-雙 ( 3-甲基-4,6-二羥基苯基甲基 ) -4-甲基苯酚、2,6-雙 ( 2,3,4-三羥基苯基甲基 ) -4-甲基苯酚、1,1-雙 ( 4-羥基苯基 ) 環己烷等為佳。其中又以1-[1,1-雙 ( 4-甲基苯基 ) 乙基]-4-[1- ( 4-羥基苯基 ) 異丙基]苯、雙 ( 4-羥基-2,3,5-三甲基苯基 ) -2-羥基苯基甲烷、雙 ( 4-羥基-3,5-二甲基苯基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 13 )

) -3,4-二羥基苯基甲烷、2,4-雙(3,5-二甲基-4-羥基苯基甲基)-6-甲基苯酚、4,6-雙[1-(4-羥基苯基)異丙基]間苯二酚等為更佳。

(C) 成分添加於本發明組成物中時，其含量以對(A)成分之鹼可溶性樹脂為5~70重量%，較佳為20~60重量%之範圍。

本發明之組成物，以使用將前述(A)至(C)與各種添加成分溶解於有機溶劑之下記(D)成分所得溶液形式者為佳。

### (D) 成分 (有機溶劑)

本發明所使用之有機溶劑，係含有丙二醇單烷基醚乙酸酯或乳酸烷酯者，以其具有優良塗佈性，且可於大型玻璃基板上形成厚度均勻的光阻被覆膜而為較佳。

丙二醇單烷基醚乙酸酯中又以丙二醇單烷甲基醚乙酸酯(PGMEA)為最佳，其塗覆於基板上時具有極均勻之膜厚。又，乳酸烷酯中，又以乳酸乙酯為最佳，但其使用於500×600mm<sup>2</sup>以上大型玻璃基板時，因會產生塗覆斑紋，故以使用與其他溶劑混合之混合系為佳。

特別是使用同時含有丙二醇單烷基醚乙酸酯與乳酸烷酯之組成成分時，可形成具有優良均勻厚度之光阻塗覆膜，與形狀極佳之光阻圖型，故為較佳。

將丙二醇單烷基醚乙酸酯與乳酸烷酯混合使用時，對於丙二醇單烷基醚乙酸酯而言，以添加重量比為0.1至10倍

## 五、發明說明 ( 14 )

量，較佳為1至5倍量之乳酸烷酯為佳。

又，亦可使用 $\gamma$ -丁內酯或丙二醇單丁基醚等其他有機溶劑，於使用 $\gamma$ -丁內酯時，以添加對丙二醇單烷基醚乙酸酯依重量比為0.01至1倍量，較佳係為添加0.05至0.5倍量。

又，前記以外之有機溶劑，例如丙酮、甲基乙基酮、環己酮、甲基異戊基酮、2-庚酮等酮類；乙二醇、丙二醇、二乙二醇、乙二醇單乙酸酯、丙二醇單乙酸酯、二乙二醇單乙酸酯或其單甲基醚、單乙基醚、單丙基醚、單丁基醚或單苯基醚等多元醇類及其衍生物；二噁烷等環式醚類；與乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯等酯類。其對於丙二醇單烷基醚乙酸酯、乳酸烷酯、與其混合物，以使用50重量%下為佳。

本發明之組成物中，必要時，可再添加具有相容性之添加物，防止光暈之紫外線吸收劑，例如2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、4-二甲基胺基-2',4'-二羥基二苯甲酮、5-胺基-3-甲基-1-苯基-4-(4-羥基苯基偶氮基)吡唑、4-二甲基胺基-4'-羥基偶氮苯、4-二乙基胺基-4'-乙氧基偶氮苯、4-二乙基胺基偶氮苯、薑黃素等。

又，為使光阻塗膜之面內均勻性更向上提昇，其氟系或矽系或氟-矽系界面活性劑，以對組成物中固體成份，較佳為添加0.01至0.5重量%，更佳為添加0.02至0.4重量%之比例。

氟系界面活性劑，並未有特別之限制，其可使用以往

## 五、發明說明 ( 15 )

公知之化合物。該氟系界面活性劑之例示，例如商品名福來特 FC-430、FC-431 (住友 3M 公司製) 等具有氟化烷基或全氟烷基之直鏈狀非離子性氟系界面活性劑等。矽系界面活性劑，並未有特別之限定，其可使用以往公知之化合物，該矽系界面活性劑之例，如商品名 SI-10 系列 (竹本油脂公司製)，美格福 31 (大日本油墨化學工業公司製) 等烷基矽烷基與乙氧基與丙氧基鍵結所得之非離子性矽系界面活性劑等。又，氟系-矽系界面活性劑，並未有特別之限定，其可使用以往公知之化合物。此氟系-矽系界面活性劑之例，如商品名美格福 R-08 (大日本油墨化學工業公司製) 等全氟烷基酯基與烷基矽烷基與乙氧基與丙氧基鍵結所得之非離子性氟系-矽系界面活性劑，X-70-090、X-70-091、X-70-092、X-70-093 (信越化學工業公司製) 等具有全氟烷基之矽氧烷與聚醚基鍵結所得之非離子性氟系-矽系界面活性劑等。前述界面活性劑可單獨使用或將 2 種組合後使用皆可。

本發明之組成物，特別是適合用於液晶顯示元件與製造系統 LCD 使用。較適合使用本發明組成物之一方法例，首先將 (A) 成分至 (C) 成分、與必要時使用之添加成分溶解於 (D) 有機溶劑以製得溶液，再將其以旋轉塗佈器等塗佈於  $500 \times 600 \text{mm}^2$  以上之大型玻璃四方基板上，以形成塗膜，並將形成塗膜之玻璃基板予以加熱處理 (預燒培)，以於玻璃基板上形成光阻被覆膜，隨後對此光阻被覆膜，以使用光源，例如低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈

## 五、發明說明 ( 16 )

、氬氣燈等，介著所需要之光罩圖型進行選擇性之曝光，隨後使用例如1至10重量%之四甲基銨氫氧化物 (TMAH) 水溶液等鹼性水溶液所構成之顯影液，其對基板表面全體進行浸泡方式進行顯影處理，使其於玻璃基板上形成光阻圖型，隨後將殘留於光阻圖型表面之顯影液洗淨，以形成所需要形狀之光阻圖型。又，必要時可再進行後燒培。

依本發明之組成物，可對同時描繪有 $2.0\mu\text{m}$ 以下之形成光阻圖型用的光罩圖型與，超過 $2.0\mu\text{m}$ 之形成光阻圖型的光罩圖型之光罩板進行選擇性曝光，以於玻璃基板上同時形成具有具有優良形狀的圖型尺寸為 $2.0\mu\text{m}$ 以下之光阻圖型與超過 $2.0\mu\text{m}$ 之光阻圖型。又，選擇性曝光步驟係使用i射線 (365nm) 為光源所進行之曝光製程。其可達到更高解像度。又，亦可對NA為0.2以下之低NA條件下之曝光製程進行選擇性曝光。即使於此低NA條件下，本發明之組成物亦可形成具有優良形狀之 $2.0\mu\text{m}$ 以下之微細光阻圖型。

### 【實施例】

以下，將本發明以實施例與比較例作更明確之說明。

#### [合成例1] ( 酚醛清漆樹脂1之合成 )

##### ( 1次反應 )

於備有機械攪拌器、迪姆羅冷卻器、300mm滴下漏斗、氮氣導入管之1公升4口燒瓶中，饋入m-甲酚86.4g ( 0.8莫耳 )、p-甲苯磺酸2.0g、與 $\gamma$ -丁內酯86.4g後，將反應溶液調



## 五、發明說明 ( 17 )

整至 50 重量 % 。

隨後，於氮氣流通中，於機械攪拌器攪拌中使其於油浴中加熱，當反應溶液之內部溫度到達 $100^{\circ}\text{C}$ 時，由滴下漏斗將 95 重量 % 丙醛水溶液 12.22g 以 30 分鐘時間緩慢滴入其中，滴入後，再使其反應 4 小時。

對所得反應物進行採樣結果，得知其  $M_w$  為 250， $M_w/M_n$  為 1.65。

### ( 2 次反應 )

隨後，將溶有 3,4-二甲苯 24.4g ( 0.2 莫耳 ) 之  $\gamma$ -丁內酯 24.4g 溶液，饋入前記 1 次反應後所得之反應溶液中，隨後，將 37 重量 % 甲醛水溶液 52.7g 以 30 分鐘時間，緩緩滴入，滴入後，再進行 10 小時之反應。

反應結束後，將反應容器充分冷卻至室溫後，反應溶液使用 MAK ( 甲基戊基酮 )，調整至 20 重量 % 濃度溶液後，使用 3 公升分液漏斗水洗 3 次，再以蒸發器濃縮。

隨後，使用 MAK 與甲醇進行稀釋，而製得 15 重量 % 濃度之 MAK/甲醇 = 4/1 ( 重量比 ) 之溶液。

將該溶液置入 3 公升之分液漏斗中，再加入 n-庚烷後去除含共聚單體之低分子量體，得目的之酚醛清漆樹脂 1 (  $M_w = 4000$  ) 。

### [合成例 2] ( 酚醛清漆樹脂 2 之合成 )

#### ( 1 次反應 )

## 五、發明說明 ( 18 )

於合成例 1 之 ( 1 次反應 ) 中，除將 m-甲酚 86.4g ( 0.8 莫耳 ) 以 m-甲酚 97.2g ( 0.9 莫耳 ) 替代， $\gamma$ -丁內酯 86.4g 以 97.2g 替代外，其他皆依合成例 1 進行相同之反應，而製得 Mw 為 210，Mw/Mn 為 1.84 之反應物。

### ( 2 次反應 )

於合成例 1 之 ( 2 次反應 ) 中，除將 3,4-二甲苯 24.4g ( 0.2 莫耳 ) 以 3,4-二甲苯 12.2g ( 0.1 莫耳 ) 替代， $\gamma$ -丁內酯 24.4g 以 12.2g 替代外，其他皆依合成例 1 相同方法進行反應，而製得 Mw = 6000 之酚醛清漆樹脂 2。

### [合成例 3] ( 酚醛清漆樹脂 3 之合成 )

#### ( 1 次反應 )

於合成例 1 之 ( 1 次反應 ) 中，除將 m-甲酚 86.4g ( 0.8 莫耳 ) 以 m-甲酚 97.2g ( 0.9 莫耳 ) 替代， $\gamma$ -丁內酯 86.4g 以 97.2g 替代，丙醛 12.22g 以 9.15g 替代外，其他皆依合成例 1 進行相同之反應，而製得 Mw 為 180，Mw/Mn 為 1.72 之反應物。

#### ( 2 次反應 )

於合成例 1 之 ( 2 次反應 ) 中，除將 3,4-二甲苯 24.4g ( 0.2 莫耳 ) 以 3,4-二甲苯 12.2g ( 0.1 莫耳 ) 替代， $\gamma$ -丁內酯 24.4g 以 12.2g 替代外，其他皆依合成例 1 相同方法進行反應，而製得 Mw = 6000 之酚醛清漆樹脂 3。



## 五、發明說明 ( 19 )

### [實施例 1]

( A ) 成分：

鹼可溶性樹脂

100重量份

(合成例 1 所製得之酚醛清漆樹脂 1)

( B ) 成分：

( B1 ) / ( B2 ) = 1 : 1 之混合物

38重量份

( B1 : 1 莫耳之上記式 ( I ) 之苯酚化合物與 2 莫耳之 5-NQD ( 1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸氫化物 ) 之酯化物 , ( B2 ) : 1 莫耳雙 ( 2-甲基-4-羥基-5-環己基苯基 ) -3,4-二羥基苯基甲烷與 2 莫耳 5-NQD 之酯化物 )

( C ) 成分：

感度提昇劑

25重量份

( 1-[1,1-雙 ( 4-甲基苯基 ) 乙基]-4-[1- ( 4-羥基苯基 ) 異丙基]苯 )

將上記 ( A ) ~ ( C ) , 與對 ( A ) ~ ( C ) 成分之合計重量為 350ppm 之界面活性劑 ( 製品名「 R-08 」 ; 大日本油墨公司製 ) 溶解於 PGMEA 中 , 並將固體成分 [ ( A ) ~ ( C ) 成分之合計 ] 濃度調整製 25 至 28 重量 % 後 , 使用孔徑  $0.2 \mu m$  之膜過濾器過濾 , 以製得正型光阻組成物。

[實施例 2 ~ 5] 與 [比較例 1 ~ 4]

除將 ( A ) 、 ( B ) 與 ( D ) 成分以下記表 1 所示內容替代外 , 其他皆依實施例 1 相同方法調製正型光阻組成物。

## 五、發明說明 ( 20 )

對上記各實施例與比較例所得之正型光阻組成物，調查下記各物性。其結果如表2所示。

### (1) 線性評估：

將樣品使用旋轉塗佈器塗佈於形成有Cr膜之玻璃基板 ( $550 \times 650 \text{ mm}^2$ ) 上，再將其於熱壓板上於  $130^\circ\text{C}$ 、1mm間隔使用電子冷卻熱壓板以60秒間進行第1次乾燥，隨後再於熱壓板上以  $120^\circ\text{C}$ 、0.5mm間隔再使用電子冷卻熱壓板以60秒間進行第2次乾燥，得膜厚  $1.5 \mu\text{m}$  之光阻被覆膜。

為使  $3.0 \mu\text{m}$  L&S與  $1.5 \mu\text{m}$  L&S光阻圖型重現，而介由描繪有樣品線路光罩 (光罩板) 使用i射線曝光裝置 (裝置名：FX-702J，理光公司製； $\text{NA} = 0.14$ )，選擇最適合重現  $3.0 \mu\text{m}$  L&S之曝光量 ( $E_{\text{op}}$  曝光量) 進行選擇性曝光。

隨後，於放置有  $23^\circ\text{C}$ 、2.38重量% TMAH水溶液之配有噴嘴的顯影裝置 (裝置名：TD-39000試驗機，東京應化公司製)，將基板由逐漸吊起一端部至另一端部之方式，使基板浸泡於水溶液中10秒，再保持55秒後，進行30秒間之水洗，隨後旋轉乾燥。圖1係為本實施例與比較例中，說明該顯影處理時之基板平面圖。即，由前記一端部X經由Y而至另一端部Z方式浸泡水溶液。

其後，將所得之光阻圖型之截面形狀以SEM (掃描型電子顯微鏡) 照片觀察，並評估  $1.5 \mu\text{m}$  L&S光阻圖型之重現性。其結果如表2所示。

### (2) 感度評估：

## 五、發明說明 ( 21 )

前記 Eop 曝光量之結果如表 2 所示。

## ( 3 ) 解像性評估：

依 Eop 曝光量求得臨界解像度，其結果如表 2 所示。

## ( 4 ) DOF 特性評估：

於前記 Eop 曝光量下，將焦點適當地上下移動，觀察  $1.5 \mu\text{m}$  L&S  $\pm 10\%$  尺寸變化率範圍內所得到之聚焦伸度之寬 ( $\mu\text{m}$ )，其結果如表 2 所示。

## ( 5 ) 殘渣評估：

於前記 Eop 曝光量中，以 SEM (掃描型電子顯微鏡) 觀察描繪有  $1.5 \mu\text{m}$  L&S 之基板表面，並調查是否具有殘渣，其結果如表 2 所示。

【表 1】

實施例	(A)	(B) (混合重量比)	(D) (混合重量比)
1	酚醛清漆樹脂 1	B1/B2=1/1	PGMEA
2	酚醛清漆樹脂 1	B1/B3=1/1	同上
3	酚醛清漆樹脂 1	B1/B2=1/1	PGMEA/EL=3/7
4	酚醛清漆樹脂 2	B1/B2=1/1	PGMEA
5	酚醛清漆樹脂 3	B1/B2=1/1	PGMEA
比較例 1	酚醛清漆樹脂 1	B4/B2=1/1	PGMEA
2	酚醛清漆樹脂 1	B4/B3=1/1	PGMEA
3	酚醛清漆樹脂 1	B5/B2=1/1	PGMEA
4	酚醛清漆樹脂 1	B5/B3=1/1	PGMEA

B3：1 莫耳 2,3,4,4'-四羟基二苯甲酮與 2.34 莫耳 5-NQD 之

## 五、發明說明 ( 22 )

## 酯化物

B4：1莫耳雙[2-羥基-3-(2-羥基-5-甲基苄基)-5-甲基苄基]甲烷與2莫耳5-NQD之酯化物

B5：1莫耳雙[4-羥基-3-(2-羥基-5-甲基苄基)-5-甲基苄基]甲烷與2莫耳5-NQD之酯化物

【表2】

實施例	線性評估 ( $\mu\text{m}$ )	感度評估 (mJ)	解像性評估 ( $\mu\text{m}$ )	DOF評估 ( $\mu\text{m}$ )	殘渣評估
1	1.515	40	1.2	20	無
2	1.525	45	1.2	20	無
3	1.515	35	1.2	20	無
4	1.515	40	1.2	20	無
5	1.515	35	1.2	20	無
比較例 1	1.700	40	1.4	10	有
2	1.750	45	1.4	10	有
3	1.850	30	1.5	10	有
4	1.800	35	1.4	10	有

## 【發明效果】

依本發明之內容，本發明可提供一種適合製造系統LCD，具有優良線性、適合低NA條件下之曝光製程，且適合i射線曝光之液晶顯示元件製造用正型光阻組成物，及光阻圖型之形成方法。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 23 )

### 【圖示之簡單說明】

【圖1】 本實施例與比較例中，說明該顯影處理時之基板平面圖。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

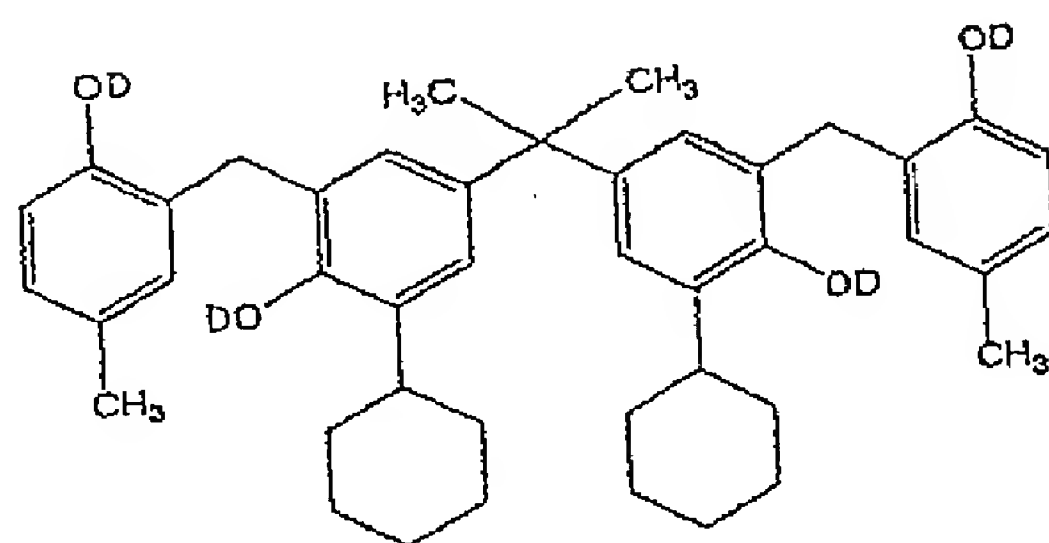
附件3： 第 91137176 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 93 年 1 月 20 日修正

1、一種製造液晶顯示元件用正型光阻組成物，其係含有（A）鹼可溶性樹脂、（B）醌二疊氮酯化物、與（D）有機溶劑者；

其特徵為，（B）成分係為含有下記式（I）所示醌二疊氮酯化物



（式中，D為獨立之氫原子或1,2-萘醌二疊氮基-5-磺醯基，且至少1個為1,2-萘醌二疊氮基-5-磺醯基）。

2、如申請專利範圍第1項之正型光阻組成物，其中有機溶劑係至少含有丙二醇單烷基醚乙酸酯。

3、如申請專利範圍第1或2項之正型光阻組成物，其中有機溶劑係至少含有乳酸烷酯。

4、如申請專利範圍第2項之正型光阻組成物，其中丙二醇單烷基醚乙酸酯係為丙二醇單甲基醚乙酸酯（PGMEA）。

5、如申請專利範圍第3項之正型光阻組成物，其中乳

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

張

訂

## 六、申請專利範圍

酸烷酯為乳酸乙酯（EL）。

6、如申請專利範圍第1項之正型光阻組成物，其中鹼可溶性樹脂為由含有m-甲酚與3,4-二甲酚之苯酚類與醛類進行縮合反應所得之酚醛清漆樹脂。

7、如申請專利範圍第6項之正型光阻組成物，其中醛類係僅由丙醛與甲醛所構成者。

8、如申請專利範圍第1或2項之正型光阻組成物，其中尚含有由分子量1000以下之具有苯酚性羥基的鹼可溶性低分子化合物所得之（C）感度提昇劑。

9、如申請專利範圍第1或2項之正型光阻組成物，其係用於系統LCD製造過程。

10、如申請專利範圍第1或2項之正型光阻組成物，其係用於使用 $500 \times 600 \text{mm}^2$ 以上大型玻璃基板的LCD製造過程。

11、如申請專利範圍第1或2項之正型光阻組成物，其係用於i射線（365nm）曝光製程。

12、如申請專利範圍第1或2項之正型光阻組成物，其係用於NA為0.2以下之曝光製程。

13、一種光阻圖型之形成方法，其係包含

（1）將申請專利範圍第1至8項中任一項之正型光阻組成物塗佈於 $500 \times 600 \text{mm}^2$ 以上大型玻璃基板，以形成塗覆膜之步驟；

（2）將前記形成有塗覆膜之玻璃基板加熱處理（預熱培），使其於玻璃基板上形成光阻被覆膜之步驟；

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

衣

訂



## 六、申請專利範圍

(3) 察前記光阻被覆膜進行選擇性曝光之步驟；

(4) 察前記選擇性曝光後之光阻被覆膜，以鹼水溶液進行顯像處理，使其於玻璃基板上形成光阻圖型之步驟；與

(5) 洗滌光阻圖型表面殘留之顯影液之洗淨步驟。

14、如申請專利範圍第13項之光阻圖型之形成方法，其中(3)之選擇性曝光步驟，係使用同時描繪有 $2.0\mu\text{m}$ 以下之形成光阻圖型用的光罩圖型與，超過 $2.0\mu\text{m}$ 之形成光阻圖型的光罩圖型之光罩板，於玻璃基板上同時形成 $2.0\mu\text{m}$ 以下之光阻圖型與超過 $2.0\mu\text{m}$ 之光阻圖型。

15、如申請專利範圍第13或14項之光阻圖型之形成方法，其中(3)之選擇性曝光步驟係使用i射線(365nm)為光源所進行之曝光製程。

16、如申請專利範圍第13或14項之光阻圖型之形成方法，其中(3)之選擇性曝光步驟係於NA為0.2以下之低NA條件下之曝光製程所進行者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂